

Abstract

Publication number: 55-30768

Date of publication of application: 13.08.1980

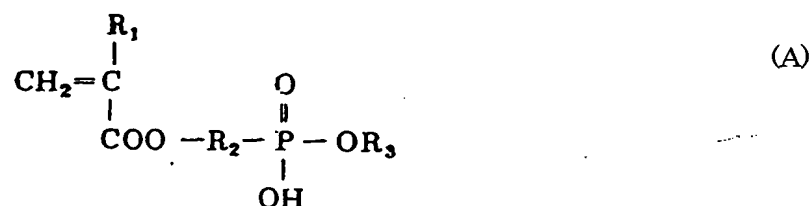
Application number: 51-30045

Date of filing: 17.03.1976

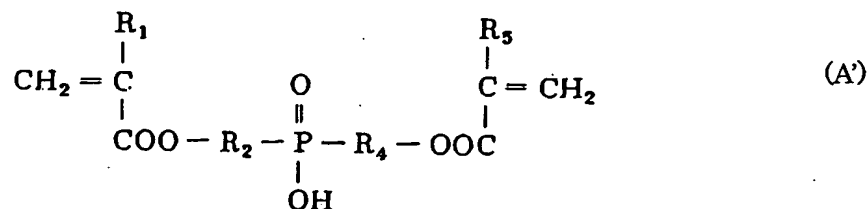
Applicant: KURARAY CO., LTD.

Title: DENTAL ADHESIVE

A dental adhesive which has excellent adhesiveness to dentine. The dental adhesive comprises either a phosphate compound (A) or (A'), or a polymer obtained by a polymerization including at least the phosphate compound (A) or (A') as one component. The phosphate compounds (A) and (A') are represented by the following formule.



(In formula A, R₁ is hydrogen or a methyl group, R₂ represents (a) an alkyleneoxy group which has 2 to 4 carbon atoms and may be substituted with halogen, (b) $\text{-(CH}_2\text{CH}_2\text{O)}_n\text{-}$ (n is an integer of 2 to 4) which may be substituted with halogen or a methyl group, and R₃ represents (i) an alkyl group which has 1 to 5 carbon atoms and may be substituted with halogen, (ii) a phenyl group which may be substituted with halogen or an alkyl group having 1 to 5 carbon atoms, or (iii) a naphthyl group which may be substituted with halogen or an alkyl group having 1 to 5 carbon atoms)



(in formula A', R₁ and R₂ are the same as those described above, R₄ represents (a) an alkyleneoxy group which has 2 to 4 carbon atoms and may be substituted with halogen, or (b) $\text{-(CH}_2\text{CH}_2\text{O)}_n\text{-}$ (n is an integer of 2 to 4) which may be substituted with halogen or a methyl group, and R₅ represents hydrogen or a methyl group).

⑫特許公報(B2)

昭55-30768

⑤Int.Cl.³

識別記号

庁内整理番号

②④公告 昭和55年(1980)8月13日

A 61 K 6/08
/C 09 J 3/146335-4C
7016-4J

発明の数 1

(全9頁)

1

2

⑤④歯科用接着剤

②特 願 昭51-30045

②出 願 昭51(1976)3月17日

公 開 昭52-113089

③昭52(1977)9月21日

⑦発 明 者 山内淳一

松戸市常盤平西窪町3-13

⑦発 明 者 増原英一

東京都文京区本駒込2-5-10

⑦発 明 者 中林宣男

松戸市小金原5-6-20

⑦発 明 者 柴谷享一郎

倉敷市酒津1660

⑦発 明 者 和田徹

高槻市殿町15番地

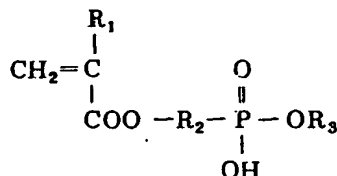
⑦出 願 人 株式会社クラレ

倉敷市酒津1621番地

⑦代 理 人 弁理士 本多堅

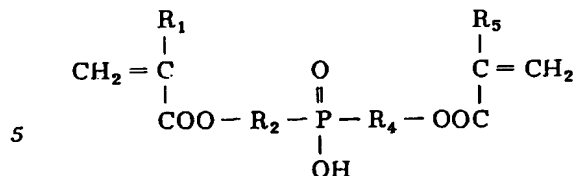
⑤⑦特許請求の範囲

1 (a) 一般式



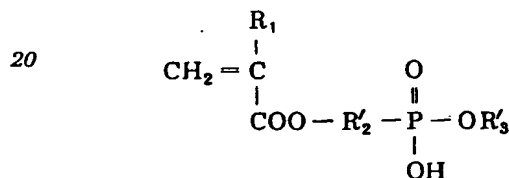
〔ただし、 R_1 は水素またはメチル基、 R_2 は(i)ハロゲンで置換されることがある炭素数2~4のアルキレンオキシ基または(ii)ハロゲンもしくはメチル基で置換されることがある $\{CH_2CH_2O\}_n$ 基(n は2~4の整数)、 R_3 は(i)ハロゲンで置換されることがある炭素数1~5のアルキル基、(ii)ハロゲンもしくは炭素数1~5のアルキル基で置換されることがあるフェニル基または(iii)ハロゲンもしくは炭素数1~5のアルキル基で置換されることがあるナフチル基を表わす。〕で表わされるリン酸エ

ステル化合物(A)または一般式



〔ただし、 R_1 および R_2 は前記と同じ。 R_4 は(i)ハロゲンで置換されることがある炭素数2~4のアルキレンオキシ基または(ii)ハロゲンもしくはメチル基で置換されることがある $\{CH_2CH_2O\}_n$ 基(n は2~4の整数)、 R_5 は水素またはメチル基を表わす。〕で表わされるリン酸エステル化合物(A)を含有するか、または(b)該リン酸エステル化合物(A)または(A)を1成分として重合することにより得られる重合体を含有してなる歯質に対して優れた接着性を有する歯科用接着剤。

2 該リン酸エステル化合物(A)が、
一般式



〔ただし、 R_1 は前記と同じ、 R'_2 は CH_2CH_2O または $CH_2CH_2CH_2O$ を表わし、 R'_3 はフェニル基、 β ナフチル基または2-ブロムエチル基を表わす。〕で表わされる化合物である特許請求の範囲第1項記載の歯科用接着剤。

3 該リン酸エステル化合物(A)が、2-メタクリルオキシエチルフェニルアシドホスフェートである特許請求の範囲第1項または第2項記載の歯科用接着剤。

4 該リン酸エステル化合物(A)が、ビス(2-メタクリルオキシエチル)アシドホスフェートである特許請求の範囲第1項記載の歯科用接着剤。

5 さらに共重合性単量体、フィラーおよび硬化剤が加えられてなる特許請求の範囲第1項、第2

3

項、第3項または第4項記載の歯科用接着剤。

6 該共重合性単量体が、芳香族基を有するメタクリル酸エステルまたは多官能性メタクリル酸エステルである特許請求の範囲第5項記載の歯科用接着剤。

7 該ファイラーが、シリカ粉末、ガラスビーズ、酸化アルミニウム粉末または石英粉末である特許請求の範囲第5項または第6項記載の歯科用接着剤。

8 該硬化剤が、室温硬化型の硬化剤である特許請求の範囲第5項、第6項または第7項記載の歯科用接着剤。

9 歯科用接着剤が歯のくぼみに充填するための歯科用充填剤として用いられるものである特許請求の範囲第5項、第6項、第7項または第8項記載の歯科用接着剤。

10 さらに(i)沸点80℃以下の有機溶媒または(ii)共重合性単量体に加えられてなる特許請求の範囲第1項、第2項、第3項または第4項記載の歯科用接着剤。

11 該有機溶媒がエタノール、エチルエーテル、クロロホルムまたは二塩化メチレンである特許請求の範囲第10項記載の歯科用接着剤。

12 該共重合性単量体がメチルメタクリレート、親水性メタクリル酸エステル、芳香族基を有するメタクリル酸エステルまたは多官能性メタクリル酸エステルである特許請求の範囲第10項または第11項記載の歯科用接着剤。

13 さらに硬化剤が加えられてなる特許請求の範囲第10項、第11項または第12項記載の歯科用接着剤。

14 歯科用接着剤が歯牙と歯科充填物とを接着させるためのものである特許請求の範囲第10項、第11項、第12項または第13項記載の歯科用接着剤。

発明の詳細な説明

本発明は歯質に対して強い結合を有する歯科用接着剤に関する。本発明において、歯科用接着剤なる語は、歯質との接着性が要求される歯科用充填剤をも包含するものとして用いられる。

従来、歯質に対して接着することを目的としたものにう蝕予防用充填剤あるいは歯列矯正用接着剤としてα-シアノアクリレートを主成分とする接着剤が開発されているが、口腔内での耐久性お

4

よび使用時の操作性において問題があるとされている。また、歯質の象牙質に強固に接着するという重合開始剤トリアルキルホウ素を利用した歯科用接着性充填剤が開発されている。(特公昭42

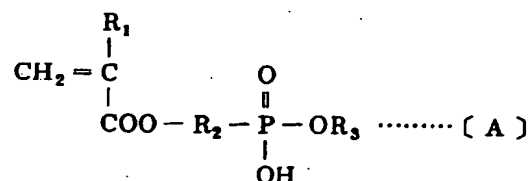
5-14318号、特公昭45-29195号)これはトリアルキルホウ素が水分を介在して湿潤した歯質の界面から重合し、象牙質のコラーゲンとグラフト重合するとされている。したがって、有機質の多い歯牙象牙質に対しては強い接着力を示すが、有機質の少ない歯牙エナメル質に対しては接着性が充分でないことおよびレジンの主成分がメタクリル酸メチルを使用しているために歯科用充填剤として充分満足出来るまでいたっていない。ビスフェノールAジグリシジルメタクリレートをレジンの主成分とし、過酸化ベンゾイル-アミン系触媒を用いた歯科用充填剤が近年広く用いられているが、歯牙の象牙質およびエナメル質への接着性を有していない。このため歯のくぼみに充填した場合、後で充填剤が脱落したり、または漏洩現象を示したり、さらには二次う蝕の発生を誘因したりする重大な欠点となつてい

る。このように歯牙の象牙質とエナメル質の両者に対して接着力を示し、しかも口腔内のような湿潤し、しかも温度変化に富む環境下で最期間にわたつて強い接着力を示す歯科用材料は現在まで見出されていなかった。

本発明者等は上記のごとき問題点に鑑み、歯科用接着剤としての必要な理工学的性質、例えば硬さ、圧縮強さ、吸水量等の特性を有し、しかも歯牙の象牙質およびエナメル質に対してすぐれた接着力を有する歯科用接着剤を得るべく鋭意研究した結果、重合性官能基を有する一価のリン酸エステル化合物がこれらを満足することを認め、本発明を完成した。

すなわち、本発明は、

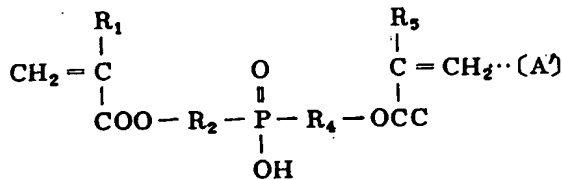
(a) 一般式



〔ただし、R₁は水素またはメチル基、R₂は(i)ハロゲンで置換されることある炭素数2~4のアルキレンオキシ基または(ii)ハロゲンもしくはメチ

5

ル基で置換されることある $\{CH_2CH_2O\}_n$ 基
(n は2~4の整数)、 R_3 は(i)ハロゲンで置換され
ることある炭素数1~5のアルキル基、(ii)ハロ
ゲンもしくは炭素数1~5のアルキル基で置換さ
れることあるフェニル基または(iii)ハロゲンもし
くは炭素数1~5のアルキル基で置換されることある
ナフチル基を表わす。)で表わされるリン酸エ
ステル化合物(A)または一般式



(ただし、 R_1 および R_2 は前記と同じ。 R_4 は(i)
ハロゲンで置換されることある炭素数2~4のア
ルキレンオキシ基または(ii)ハロゲンもしくはメチ
ル基で置換されることある $\{CH_2CH_2O\}_n$ 基
(n は2~4の整数)、 R_3 は水素またはメチル基
を表わす。)で表わされるリン酸エステル化合物
(A')を含有するか、または(b)該リン酸エステル化
合物(A)または(A')を1成分として重合することに
より得られる重合体を含有してなる歯質に対して
優れた接着性を有する歯科用接着剤である。

本発明になる歯科用接着剤は歯の表面に塗付し、
あるいは歯のくぼみに充填し、しかる後一般式
〔A〕または〔A'〕で示される化合物を重合せし
めることによつて、歯牙ときわめて良好な接着性
が得られる。このような接着性がなぜ得られるか
については完全に解明されていないが、一つの要
因には歯牙エナメル質および歯牙象牙質の無機質
との親和力によると考えられる。しかも、リン酸
エステル系単量体である一般式〔A〕または〔A'〕で
示される化合物が一価のリン酸として与えられて
いるところに親水性と疎水性のバランスが保たれ
て口腔内での湿潤した条件下においても強固な接
着力が得られるものと考えられる。二価のリン酸
ではこのような効果はなく、接着性、耐水性とも
著しく劣る。

本発明において用いられる一般式〔A〕で表わさ
れる化合物としては例えば次のものが挙げられる。
アクリル酸エステル型のものとして、2-アクリ
ロキシエチル メチル アシドホスフェート、2-
アクリロキシエチル エチル アシドホスフェ
ート、2-アクリロキシエチル n -プロピル

6

アシドホスフェート、2-アクリロキシエチル
 n -ブチル アシドホスフェート、2-アクリ
ロキシエチル iso -ブチル アシドホスフェート、
2-アクリロキシエチル 2-クロロエチル ア
シドホスフェート、2-アクリロキシエチル 2-
ブロムエチル アシドホスフェート、2-アク
リロキシエチル フェニル アシドホスフェート、
2-アクリロキシエチル クレジル アシドホス
フェート、2-アクリロキシエチル β -ナフチ
ル アシドホスフェート、3-アクリロキシプロ
ピル メチル アシドホスフェート、3-アクリ
ロキシプロピル エチル アシドホスフェート、
3-アクリロキシプロピル n -プロピル アシ
ドホスフェート、3-アクリロキシプロピル n -
ブチル アシドホスフェート、3-アクリロキ
シプロピル iso -ブチル アシドホスフェート、
3-アクリロキシプロピル 2-クロロエチル
アシドホスフェート、3-アクリロキシプロピル
2-ブロムエチル アシドホスフェート、3-ア
クリロキシプロピル フェニル アシドホスフェ
ート、3-アクリロキシプロピル クレジル ア
シドホスフェート、3-アクリロキシプロピル
 β -ナフチル アシドホスフェート、2-アクリ
ロキシエチル メチル アシドホスフェ
ート、2-アクリロキシエチル エチル
アシドホスフェート、2-アクリロキシエチル
エチル 2-ブロムエチル アシドホスフェート、
2-アクリロキシエチル フェニル ア
シドホスフェート、2-アクリロキシエチル
チル β -ナフチル アシドホスフェートなどが
用いられる。また、メタクリル酸エステル型のも
のとしては2-メタクリロキシエチル メチル
アシドホスフェート、2-メタクリロキシエチル
エチル アシドホスフェート、2-メタクリロキ
シエチル n -プロピル アシドホスフェート、
2-メタクリロキシエチル n -ブチル アシド
ホスフェート、2-メタクリロキシエチル iso -
ブチル アシドホスフェート、2-メタクリロキ
シエチル 2-クロロエチル アシドホスフェ
ート、2-メタクリロキシエチル 2-ブロムエチ
ル アシドホスフェート、2-メタクリロキシエ
チル フェニル アシドホスフェート、2-メタ
クリロキシエチル クレジル アシドホスフェ
ート、2-メタクリロキシエチル β -ナフチル

7

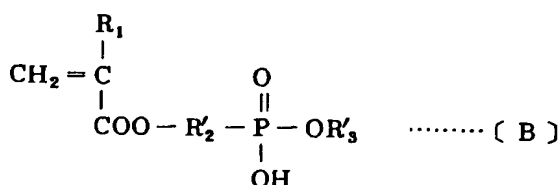
アシドホスフェート、3-メタクリロキシプロピル メチル アシドホスフェート、3-メタクリロキシプロピル エチル アシドホスフェート、3-メタクリロキシプロピル n-プロピル アシドホスフェート、3-メタクリロキシプロピル 5 n-ブチル アシドホスフェート、3-メタクリロキシプロピル イソブチル アシドホスフェート、3-メタクリロキシプロピル 2-クロロエチル アシドホスフェート、3-メタクリロキシプロピル 2-ブロムエチル アシドホスフェート、3-メタクリロキシプロピル フェニル アシドホスフェート、3-メタクリロキシプロピル クレジル アシドホスフェート、3-メタクリロキシプロピル β-ナフチル アシドホスフェート、1-クロロメチル 2-メタクリロキシエチル フェニル アシドホスフェート、2-メタクリロキシエチル n-ペンチル アシドホスフェート、2-メタクリロキシエチル p-エチルフェニル アシドホスフェート、2-メタクリロキシエチル p-クロロフェニル アシドホスフェート、4-メタクリロキシブチルフェニル アシドホスフェート、2-メタクリロキシエトキシエチル メチル アシドホスフェート、2-メタクリロキシエトキシエチル エチル アシドホスフェート、2-メタクリロキシエトキシエチル 2-ブロムエチル アシドホスフェート、2-メタクリロキシエトキシエチル フェニル アシドホスフェート、2-メタクリロキシエトキシエチル β-ナフチル アシドホスフェートなどが用いられる。

なお一般式(A)においてフェニル基またはナフチル基の置換基の数は1個に限られるものではない。

また、一般式(A)で示される化合物は(メタ)アクリル酸エステル化合物の二量体であつて、本発明においては特に R_1 , R_2 , R_4 および R_5 で特定される範囲の化合物たとえば、ビス-(2-メタクリロキシエチル)アシドホスフェート、ビス-(3-メタクリロキシプロピル)アシドホスフェートなどが好ましく用いられる。この場合、 R_1 と R_5 は、 R_2 と R_4 は同一である必要はない。一般式(A)で示される化合物のなかでも口腔内のような高湿潤下において耐久性よく接着力を保持するためには疎水性の高いフェニル基あるいはナ

8

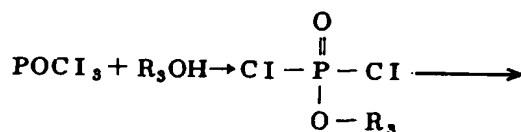
フチル基がリン酸エステルとして置換されたものまたは反応性に富むハロゲン化アルキル基の置換したリン酸エステルが特に好ましい。すなわち、一般式



(ただし、 R_1 は前記と同じ、 R'_2 は CH_2CH_2O または $CH_2CH_2CH_2O$ を表わし、 R'_3 はフェニル基、βナフチル基または2-ブロムエチル基を表わす。)で表わされる化合物である。この化合物としては例えば2-アクリロキシエチルフェニル アシドホスフェート、2-アクリロキシエチル βナフチル アシドホスフェート、2-アクリロキシエチル 2-ブロムエチル アシドホスフェート、3-アクリロキシプロピル フェニル アシドホスフェート、3-アクリロキシプロピル β-ナフチル アシドホスフェート、2-メタクリロキシエチル フェニル アシドホスフェート、2-メタクリロキシエチル β-ナフチル アシドホスフェート、2-メタクリロキシエチル 2-ブロムエチル アシドホスフェート、3-メタクリロキシプロピル フェニル アシドホスフェート、3-メタクリロキシプロピル β-ナフチル アシドホスフェート、3-メタクリロキシプロピル 2-ブロムエチル アシドホスフェートなどが挙げられる。

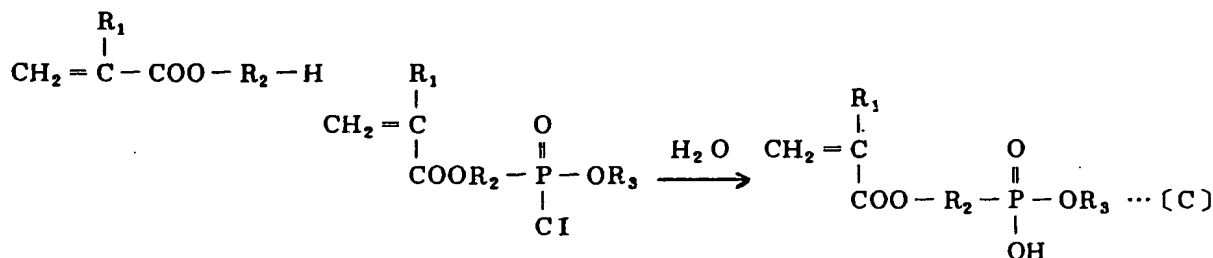
30 なお、本発明においては歯牙に対する酸の刺激を緩和するために、これらの化合物のリン酸のプロトンの一部(10~90モル%)が塩に置換されていてもよい。塩を形成する元素または化合物としてはナトリウムやカリウムなどのアルカリ金属、マグネシウム、カルシウムなどのアルカリ土類金属、遷移元素、アンモニウム、アミン類などが挙げられる。

これらの化合物は通常次式のごとき反応を結合することにより製造される。



9

10



次に本発明の歯科用接着剤の組成の詳細を一般式〔A〕で示される化合物を含有する場合について述べる。もちろん、一般式〔A〕で示される化合物

についても同様である。本発明の歯科用接着剤は一般式〔A〕で表わされる化合物を単独で用いることも出来るが、通常は他の重合性単量体との混合物で用いられ、さらに、一般式〔A〕で表わされる化合物を含有する重合性単量体に各種のフィラー、硬化剤、その他添加物を加えた組成物として、歯の充填剤組成物または接着剤組成物として用いられる。

本発明の歯科用接着剤を充填剤組成物として用いる場合には該組成物は一般式〔A〕で表わされる化合物を含む重合性単量体、フィラーおよび硬化剤からなる。この組成物は歯のくぼみに充填後重合されるが、一般式〔A〕で表わされる化合物は重合により強力な接着効果を示し、歯牙と充填剤との間に接着剤を使用しなくても強力な接着が得られる。この組成物には一般式〔A〕で表わされる化合物を重合性単量体に対して2重量%以上、望ましくは3～10重量%含有させておくことが好ましい。これより少ないと接着効果に乏しく、またこれより多いと硬さが低下する傾向にある。一般式〔A〕で表わされる化合物とともに用いられる重合性単量体としては例えば、芳香族基を有するメタクリル酸エステル類（例えば、米国特許第3,066,122号記載のビスフェノールAジグリシジルメタクリレート、ビスフェノールAジメタクリレート、2,2-ビス（4-メタクリロキシエトキシフェニル）プロパン、2,2-ビス（4-メタクリロキシプロポキシフェニル）プロパン、キシリレンジグリコールジメタクリレートなど）あるいは多官能性メタクリル酸エステル類（例えば、ネオペンチルグリコールジメタクリレート、エチレンジグリコールジメタクリレート、トリエチレンジグリコールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレートなど）

などが好ましく用いられる。これらの単量体は通常組成物に対して10～50重量%含有される。フィラーとしては無機質のものが通常用いられるが、合金（アマルガム）でもよい。無機フィラーとしてはシリカ粉末、ガラスビーズ、酸化アルミニウム粉末、石英粉末等が挙げられる。無機充填剤の粒径は数ミクロンから100ミクロンの範囲で使用されるが、望ましくは約10～50ミクロンの粒径を有している。また、無機充填剤は樹脂との結合を向上させるためにあらかじめシラン結合剤で表面処理することが望ましい。シラン処理剤としてはγ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリクロロシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリアセトキシシラン、ビニルトリ（メトキシエトキシ）シラン等のシラン化合物が用いられ、シラン化は通常の方法により行なわれる。

硬化剤としてはアミン-過酸化物、p-トルエンスルフィン酸-過酸化物、トリアルキルホウ素-過酸化物あるいは紫外線増感剤等が用いられ、常温で数分で硬化させることができればよいので、公知の硬化剤から適宜選択される。アミンとしてはジメチルー-p-トルイジン、N,N-ジエタノールー-p-トルイジン等が使用され、過酸化物としては過酸化ベンゾイルが用いられる。また、紫外線増感剤としてはベンゾインメチルエーテル、イソプロポキシベンゾイン、p-ベンゾイルベンジルブロミド、ベンゾインフェニルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテル等が用いられる、さらに必要に応じハイドロキノンモノメチルエーテル、2,6-ジ-tert-ブチルー-p-クレゾール等の重合禁止剤、あるいは酸化防止剤、紫外線吸収剤、着色剤等を加えることができる。

また、本発明の歯科用接着剤を歯牙と歯科充填物とを接着させるための接着剤組成物として用いる場合には、該歯科用接着剤を歯牙と充填剤組成物との間に塗付するようにして行なわれる。その

11

実施には次のような方法が挙げられるが、そのいずれの方法でも可能である。

すなわち、

- (1) 沸点80℃以下の有機溶媒のなかに一般式〔A〕で表わされる化合物を5重量%（対溶液）5以上好ましくは5～20重量%含有してなる組成物
- (2) 重合性単量体のなかに一般式〔A〕で表わされる化合物を2重量%（対重合性単量体）以上、好ましくは5～20重量%含有してなる組成物 10
- (3) 重合性単量体および硬化剤からなり、必要により粉末状ビニル系重合体を加え、単量体のなかに単量体に対して一般式〔A〕で表わされる化合物を2重量%以上3～15重量%含有してなる組成物（単量体は組成物に対して30～99 15重量%含まれる）

として、これらの組成物を歯牙と歯科充填剤組成物との界面に塗付して用いられる。上述の範囲より少ないと接着効果が得られにくく、多いと耐水性が低下する傾向がある。歯科充填剤組成物は 20公知のものが用いられるが、勿論前述のリン酸エステル化合物を含む充填剤組成物を用いれば、その効果は一層顕著になる。

(1)～(3)の組成物は次のようにして調整され、使用される。

(1)の組成物を歯牙の窩洞に塗布し、比較的短時間に有機溶媒を蒸発させて、窩洞の界面に一般式〔A〕で示される化合物をきわめて薄い層に塗付させることができる。使用される有機溶媒としては 30沸点が低く、歯髄への刺激の少ないものが好ましく、エタノール、エチルエーテル、クロロホルム、二塩化メチレンなどが用いられる。

(2)の組成物に用いられる重合性単量体としては、湿润した歯牙となじみやすい親水性アクリル酸エステルまたはメタクリル酸エステルを主体とした 35ものが望ましく、例えば2-ヒドロキシエチルメタクリレート、3-ヒドロキシプロピルメタクリレートなどのヒドロキシアシルメタクリレートが好ましい。また、硬さが要求される場合には、必要により芳香族基をもつメタクリル酸エステル、40例えば、ビスフェノールAジグリシジルメタクリレート、ビスフェノールAジメタクリレート、2,2-ビス(4-メタクリロキシエトキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-メタクリロキシ

12

イソプロポキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-メタクリロキシプロポキシフェニル)プロパン、キシリレングリコールジメタクリレートあるいは多官能性メタクリル酸エステル、例えばネオペンチルグリコールジメタクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレートなどの単量体を1種もしくは2種以上の混合物として全単量体の50重量%を越えない範囲で加えてもよい。

(3)の組成物において使用される単量体としてメタクリル酸メチルを主成分とし、硬さや吸水性を改善させる目的で、芳香族をもつメタクリル酸エステル例えばビスフェノールAジグリシジルメタクリレート、ビスフェノールAジメタクリレート、2,2-ビス(4-メタクリロキシエトキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-メタクリロキシイソプロポキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-メタクリロキシプロポキシフェニル)プロパン、キシリレングリコールジメタクリレートあるいは多官能性メタクリル酸エステル、例えばネオペンチルグリコールジメタクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート等の単量体を含有 25させることができる。

また硬化剤としてはアミン-過酸化物、p-トルエンスルフィン酸-過酸化物、トリアルキルホウ素-過酸化物あるいは紫外線増感剤等による常温により数分にて硬化するいずれの系からも選択 30することができる。

アミンとしてはジメチル-p-トルイジン、N,N-ジエタノール-p-トルイジンなどが使用され、過酸化物としては過酸化ベンゾイル等、紫外線増感剤としてはベンゾインメチルエーテル、イソプロポキシベンゾイン、p-ベンゾイルベンジ 35ルプロミド、ベンゾインフェニルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテル等が好ましく用いられる。

硬化剤はあらかじめ重合性単量体または粉末状ビニル重合体の中に混合しておくこともできる。

従来歯牙エナメル質に対する接着には、リン酸溶液またはクエン酸溶液等による酸エッチングのみに頼っていたが、本発明によれば酸エッチング

13

等の手段を用いなくても良好な接着力が示され、また酸エッチングを併用すれば今までに見られない極めて強固な接着力が得られることがわかった。さらに本発明による歯科用組成物は歯牙象牙質に対しても硬化剤としてトリアルキルホウ素を用い

なくても前述したような常温で重合するような汎用の硬化剤により強固な接着をすることが認められている。

本発明の歯科用接着剤はもちろん歯牙の表面に塗布して、充填物以外のものとの接着を行なうための接着剤としても使用出来る。また、本発明の歯科用接着剤は歯に充填したのちあるいは塗付したのちに重合させて、歯牙に対する接着性を発揮させるのが通常の使用方法であるが、あらかじめ重合したものを歯の接着剤、充填剤として用いることも出来る。

以下実施例にて本発明を説明する。しかし本発明はこれに限定されるものではない。

実施例 1.

2-ヒドロキシエチルメタクリレートとやや過剰のフェニルホスホリルジクロライドとをトリエチルアミンを脱塩酸剤に用いて-15℃の低温下で反応を行い、反応完結後水を加えて加水分解を行い、最終的に2-メタクリルオキシエチル フェニル アシドホスフェートを合成した。

塗布剤として有機溶剤および重合性単量体上に記化合物を希釈した組成物を調製し、それぞれA剤およびB剤とする。

A剤：2-メタクリルオキシエチル フェニル アシドホスフェート10重量部をエタノール90重量部に希釈する。

B剤：2-メタクリルオキシエチル フェニル アシドホスフェート10重量部を2-ヒドロキシエチルメタクリレート90重量部に希釈する。

また接着剤として粉液よりなる組成物を調製し、K剤とする。

K剤：粉状組成としてポリメチルメタクリレート微粉末99重量部に過酸化ベンゾイル1重量部加えて均一に混合する。液状組成としてメチルメタクリレート95重量部に2-メタクリルオキシエチル フェニル アシドホスフェート5重量部およびN、N-ジエタノール-p-トリジン1重量部

14

新鮮な牛歯の歯冠部を水平に研削し、エメリーペーパー6/0にて最終的に表面を研磨してエナメル質を露出させる。この牛歯を水中に1日以上浸漬したものに、試験直前に表面の水分を拭き取り50%リン酸溶液にてエナメル質をエッチング処理またはしないでA剤またはB剤（塗布剤）を小筆で薄く塗布した後、K剤（接着剤）を小筆で言わゆる筆積法によりひき続きやや厚く塗布し、この上に5mmφのアクリル棒を載せて硬化させた。

硬化時間はいずれも6~7分程度であつた。

その後37℃の水中に入れ24時間浸せた後オートグラフにて接着強さを測定した。次表に示す。

接着系組合せ		エナメル質(牛歯)との接着力(kg/cm ²)	
塗布剤	接着剤	リン酸処理無し	リン酸処理
A	K	15.6	61.2
B	K	12.5	10.2

比較のためにM剤（接着剤）の中に2-メタクリルオキシエチル フェニル アシドホスフェートを含有しない組成物について同様に試験してみるリン酸処理無しで0~4kg/cm²、リン酸処理で3.5kg/cm²であつた。

実施例 2.

実施例1に記した方法にしたがい2-ヒドロキシエチルメタクリレートと2-ブロムエチルホスホリルジクロライドから2-メタクリルオキシエチル 2-ブロムエチル アシドホスフェートを合成した。

接着剤として粉・液よりなる組成物において、リン酸系単量体の種類の異なるM剤およびN剤なるものを調製した。

M剤：粉状組成としてポリメチルメタクリレート微粉末98重量部に過酸化ベンゾイル2重量部加えて均一に混合する。液状組成としてメチルメタクリレート95重量部に2-メタクリルオキシエチル フェニル アシドホスフェート5重量部およびp-トリエンルスルフィン酸2.5重量部加える。

N剤：粉状組成としてポリメタクリレート微粉末98重量部に過酸化ベンゾイル2重量部加えて均一に混合する。液状組成としてメチルメタクリレート95重量部に2-メタクリルオキシエチル 2-ブロムエチル アシドホスフェート5重量部およびp-トリ

15

エンスルフィン酸2.5重量部加える。

断面10×10mmの新鮮象牙角棒の端面を研削し、エメリーペーパー6/0にて最終的に表面を研磨する。この象牙角棒を水中に1日以上浸せきしたものに、試験直前に表面の水分を拭い去り、M剤またはN剤（接着剤）を小筆で筆積法により象牙角棒の端面に比較的厚めに塗布し、この上に断面10×10mmのアクリル角棒を突き合わせる方法で接着し硬化させた。

その後37℃の水中に入れ48時間浸せた後オートグラフにて接着強さを測定した。

M剤においては平均16.2kg/cm²、N剤においては平均9.0kg/cm²を示し、これらはM剤およびN剤におけるリン酸系単量体を含有しない系での接着力平均2.5kg/cm²に較べて非常に優れている。

実施例 3

塗布剤として重合性単量体にリン酸系単量体を希釈した組成物を調製し、B剤およびC剤とする。

B剤；実施例1と同一

C剤；2-メタクリルオキシエチル2-ブロムエチル アシドホスフェート1.0重量部を2-ヒドロキシエチルメタクリレート9.0重量部に希釈する。

充填剤として重合性単量体、無機質フィラーおよび硬化剤とからなる、2つのペーストタイプに調製し、P₁ペーストとP₂ペーストを合せたP剤とする。

P₁ペースト；ビスフェノールAジグリシジルメタクリレート（以下Bis-GMAで表わす）

16.8重量部
トリエチレングリコールジメタクリレート 2.8重量部
シラン処理石英粉末 80.1重量部
N,N-ジエタノールP-トルイジン 0.3重量部

P₂ペースト；Bis-GMA 16.8重量部
トリエチレングリコールジメタクリレート 2.8重量部
シラン処理石英粉末 80.0重量部
過酸化ベンゾイル 0.4重量部

なお石英粉末は200メツシュのふるいを通過するまで磁製ボールミルで粉碎し、粒度は70～5ミクロンの分布をもつものを用いた。この石英粉末をpH9.0～9.5の苛性ソーダ水溶液に濃度

16

0.5重量%のビニルトリス（β-メトキシエトキシ）シランを加えて処理する。この石英粉末のスラリーを120℃にて乾燥して水分を除いてシラン処理を行つた。

5 実施例2における象牙棒との接着試験とはほぼ同じ要領で、まずB剤あるいはC剤（塗布剤）を小筆で薄く象牙角棒の端面に塗布した後、さらにD剤（充填剤）の2つのペーストを30秒間練和してそのペーストを載せてアクリル角棒の突き合わせる方法により接着し硬化させた。硬化時間は4分であつた。その後37℃の水中に入れ、48時間浸せき後オートグラフにて接着力を測定した。

接着力はB剤を塗布剤とした場合には12.0kg/cm²、C剤を塗布剤とした場合には11.0kg/cm²の極めて高い値が得られた。比較のためにB剤あるいはC剤の塗布剤を使用しない場合にはPペーストと象牙質とは全く接着力を示さなかつた。

また人間の抜去歯の臼歯部を用いて、エアータービンにより歯頸部にほぼ直径4mmφ、深さ3.5mmの窩洞を形成し、エナメル質部に50%リン酸水溶液でエッチング処理してよく水洗後、エアーで窩洞を乾燥させた。次にB剤あるいはC剤の塗布剤を小筆にて窩洞に薄く塗布してからP剤の充填剤を窩洞に充填した。硬化時間は4分であつた。このものを0℃と60℃のフクシン溶液に1分間毎に交互に60回づつ浸せきを繰り返して色素の浸入テストにより辺縁封鎖性を観察したところ、全く色素の浸入は見られなかつた。

実施例 4.

Bis-GMA 14.5重量部、ネオペンチルグリコールジメタクリレート3.0重量部、2-メタクリルオキシエチル フェニル アシドホスフェート1.8重量部、実施例3と同じシラン処理石英粉末80.7重量部および過酸化ベンゾイル0.5重量部を混合し、ペースト状とした後、使用直前にP-トルエンスルフィン酸を全重量に対して1.0重量部加えてよく練磨する。この充填物は約5分間で硬化した。この充填物をQ剤とし、また上記組成物に2-メタクリルオキシエチル フェニル アシドホスフェートの含有しない充填物をR剤としてその物理的性質を示した。次表に測定結果を示す。

17

充填剤	ヌーブ硬さ	圧縮強度 (kg/cm ²)
Q剤	57	2620
R剤	58	2580

またこの充填剤Q剤を実施例3と同様の要領により抜去歯の白歯部に充填して窩洞の辺縁封鎖性を観察したところ、全く色素の浸入がなく封鎖性が優れていた。これと比較してリン酸系単量体を含有しない充填剤R剤は、同様の操作で色素の浸入が窩底にまでおよぶものが多く封鎖性が悪かつた。

実施例 5

粉-液混合型の即時硬化レジンとして次のD剤、E剤を作成した。

D剤：分子量25万のポリメチルメタクリレート95重量部とp-トルエンスルフィン酸ソーダ3重量部とジベンゾイルパーオキシド2重量部を混合したもの。粉状組成物。

*

18

* E剤：メチルメタクリレート80重量部とエチレングリコールジメタクリレート10重量部とビス(2-メタクリルオキシエチル)アシドホスフェート9重量部とN,N'-ジエタノール-p-トルイジン1重量部を混合したもの。液状組成物。

実施例2にて使用したのと同じ断面10×10mmの湿潤した新鮮象牙角棒と、断面10×10mmのアクリル角棒を用意した。D剤とE剤を等重量ブフダツペングラスにとり、一分間攪拌混合したのち、前述の象牙棒とアクリル棒の断面に塗布し、つき合せ接着した。この接着剤は室温で10分程度で硬化した。接着した試料は37℃の水中に保存し、一定期間毎にとりだし、インストロン(TT-BM型)により引張り速さ0.2cm/minで接着力を測定した。結果を表に示す。著しく高い接着力がよく保持されていることがわかる。

37℃水中浸漬日数	1日	7日	30日	90日
平均接着力 (kg/cm ²)	150±45	173±47	138±50	165±65